

LAMINATED-TYPE GAS DETECTING ELEMENT AND GAS SENSOR

Publication number: JP2001281210 (A)

Publication date: 2001-10-10

Inventor(s): MAKINO KEISUKE; YASUDA TOSHIKATSU; AOKI RYOHEI; OKAWA TEPPEI

Applicant(s): NGK SPARK PLUG CO

Classification:

- International: G01N27/409; G01N31/22; G01N27/409; G01N31/22; (IPC1-7): G01N27/409; G01N31/22

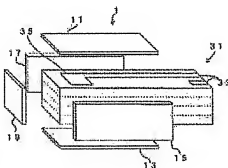
- European:

Application number: JP20000094651 20000330

Priority number(s): JP20000094651 20000330

Abstract of JP 2001281210 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a long-life laminated-type gas detecting element for preventing damage to the element itself due to the adhesion of water droplets. **SOLUTION:** The laminated-type oxygen detecting element 1 as an example of implementation to be installed to the exhaust pipe of an internal combustion engine is constituted by laminating porous protective layers 11, 13, 15, 17, and 19 on the surface of a ceramic substrate laminated body 31 to output an electromotive force corresponding to the concentration of oxygen in exhaust gases as a detection signal. Therefore, as water droplets adhering to the laminated-type oxygen detecting element 1 gradually penetrate the porous protective layers as dispersing, the area of the water droplet part is enlarged when they reach the ceramic substrate laminated body 31. Or as the temperature of the water droplets rises or they are evaporated, a temperature gradient on the ceramic substrate becomes small, and it is possible to suppress thermal shocks satisfactorily and prevent damage to the substrate. In addition, as breakage due to the adhesion of water droplets hardly occurs in the porous protective layers, the long-life laminated-type oxygen detecting element superior in water resistance is obtained.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-281210

(P2001-281210A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001.10.10)

(51) IntCl. ⁷	識別番号	F I	データベース (参考)	
G 0 1 N 27/409		C 0 1 N 31/22	1 2 1 B	2 G 0 0 4
31/22	1 2 1	27/58	B	2 G 0 4 2

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-94651(P2000-94651)

(22) 出願日 平成12年3月30日 (2000.3.30)

(71) 出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号

(72) 発明者 牧野 圭祐

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(72) 発明者 安田 年克

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(74) 代理人 100087500

弁理士 足立 勉 (外 1 名)

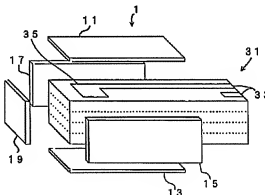
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層型ガス検出素子およびガスセンサ

(57) 【要約】

【課題】 積層型ガス検出素子において、水滴の付着により生じる素子自体の損傷を防ぎ、長寿命の積層型ガス検出素子を提供する。

【解決手段】 内燃機関の排気管に設置される実施例の積層型酸素検出素子1は、排気ガス中の酸素濃度に応じた起電力を検出信号として出力するセラミックス基板積層体31の表面に、多孔質保護層11、13、15、17、19を積層して構成されている。このため、積層型酸素検出素子1に付着した水滴は、多孔質保護層を分散しながら緩慢に浸透するため、セラミックス基板積層体31に到達する時には水滴部分の面積が大きくなり、あるいは水滴の温度が上昇するが蒸発するため、セラミックス基板上の温度勾配が小さくなって熱衝撃を良好に抑えることができ、基板の損傷を防止できる。また、多孔質保護層が水滴の付着による破損が発生し難いため、耐水性に優れた長寿命の積層型酸素検出素子となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 測定対象気体中の特定ガスを検出するための検出部を備えた第1セラミックス基板と、発熱抵抗性を有する1対のセラミックス基板と、を少なくとも含む複数のセラミックス基板を積層して構成された積層型ガス検出素子であって、

前記複数のセラミックス基板の接合界面が露出している面の少なくとも1面のうち、測定対象気体に曝されることになる当該接合界面を少なくとも覆うように多孔質保護層が設けられていること、を特徴とする積層型ガス検出素子。

【請求項2】 前記多孔質保護層を構成する主成分が、前記複数のセラミックス基板の主成分と同種であること、を特徴とする請求項1に記載の積層型ガス検出素子。

【請求項3】 前記多孔質保護層の気孔率が15%~65%の範囲内であること、を特徴とする請求項1または請求項2に記載の積層型ガス検出素子。

【請求項4】 測定対象気体中の特定ガスを検出するためのガス検出素子と、
該ガス検出素子を支持すると共に、該ガス検出素子を測定位置に配置するためのセンサケースと、を備えたガスセンサであって、
前記ガス検出素子が、請求項1から請求項3のいずれかに記載の積層型ガス検出素子であることを、特徴とするガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複数のセラミックス基板を積層して構成され、高温環境下に設置されて、複数種類のガスからなる測定対象気体中における特定ガスを検出する積層型ガス検出素子、およびガス検出素子を備えたガスセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、複数種類のガスからなる測定対象気体中における特定ガスを検出するガスセンサとして、酸素センサ、HCセンサ、NOxセンサが知られている。そして、この種のガスセンサには、例えば、酸素イオン伝導型固体電解質体（ジルコニアなど）等からなる板状のセラミックス基板（以下、単に「基板」ともいう）を複数積層して構成された積層型ガス検出素子が組み付けられたものが知られている。この積層型ガス検出素子として代表的な積層型酸素検出素子においては、最上部に配置された酸素イオン伝導型固体電解質体からなる基板の表面のうち、外気に曝される面に外面電極が、他の基板に対向する面に内面電極が、それぞれ設けられている。そして、基板が密着性化された酸素イオンが基板内部を移動可能となると、基板を挟む状態で設けられた電極間（外面電極と内面電極の間）に、外面の排気ガス中の酸素と内面の基準酸素とを酸素分圧に応じた起電力

が発生して、排気ガス中の酸素を検出するよう構成されている。

【0003】ここで、酸素イオン伝導型固体電解質体は、高温（例えば350℃以上）環境下で活性化状態となり酸素濃淡電池として動作するため、酸素検出素子には、基板のうち外面電極および内面電極に挟まれた部分（酸素検出部）を、早期に昇温させるとともに確実に活性化温度に維持するためのヒータが設けられたものがある。そして、積層型酸素検出素子では、基板と基板との間に発熱抵抗体が挟持されたヒータを一体に備えることが多い。このような積層型酸素検出素子では、ヒータを別体に備える場合に比べて、ヒータの発する熱を確実に固定電解質体に供給できるため発熱導における損失が少なくなり、固体電解質体の酸素検出部を効率良く加熱することができ、少ない電力消費で活性化温度を維持することができる。

【0004】一方、内燃機関の排気管を通過する排気ガス中には、水滴や油滴などが含まれており、これら水滴等の衝突等により積層型酸素検出素子が破損する虞がある。この問題に対しては、積層型ガス検出素子を排気管に設置する際に、例えば、積層型酸素検出素子の周囲に通気穴を複数有するプロテクタを設けて積層型酸素検出素子を保護するなどの対策を行うことで、水滴や油滴などによって積層型酸素検出素子が損傷することを防いでいる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、プロテクタでは水滴等の侵入を完全に遮断することはできず、積層型酸素検出素子に水滴等が付着する虞がある。そのために、排ガス等に曝され、且つヒータやエンジンからの発熱が重なり、かなりの高温にある積層型酸素検出素子では、水滴が付着した部分とその周囲との間に大きな温度差が生じ、その温度差により発生する熱衝撃によって素子自体に、とりわけセラミックス基板同士の接合界面が露出している部分から亀裂が生じ、積層型酸素検出素子の寿命が短くなるという問題がある。

【0006】なお、ガス検出素子の形態として有底筒状に形成されるものも知られているが、この形状の素子は、セラミックス基板同士の接合界面が露出することから、ある程度の耐熱衝撃性が得られており、その点から水滴等の付着による亀裂の発生は積層型ガス検出素子の特有の問題といえる。

【0007】そこで、積層型酸素検出素子への水滴等の付着を減少させるべく、例えば、プロテクタの通気穴を小径に構成することが考えられるが、プロテクタの通気穴（通気孔）を小径にすると、積層型酸素検出素子に対する排気ガスの通過量が低下してしまうため、素子の応答性を低下させてしまう事になる。当然のことながら、積層型酸素検出素子は、酸素を検出することを目的として設置されることから、プロテクタは素子の応答性

能を優先して設計されるため、水滴等が完全に遮断することは困難である。このため、プロテクタによる積層型酸素検出素子の保護には限界がある。

【0008】また、積層型酸素検出素子の取り付け位置によっては、プロテクタの壁部表面や内部空間で凝縮した凝縮水が、内燃機関の始動直後に積層型酸素検出素子に付着して、素子自体に亀裂が生じってしまうという問題がある。本発明は、こうした問題に鑑みなされたものであり、複数のセラミックス基板を積層してなる積層型ガス検出素子において、水滴の付着による熱衝撃により生じる素子自体の損傷を防ぎ、長寿命の積層型ガス検出素子を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】から目的を達成するためになされた請求項1記載の発明は、測定対象気体中の特定ガスを検出するための検出部に備えた第1セラミックス基板と、発熱抵抗性を扶持する1対のセラミックス基板と、を少なくとも含む複数のセラミックス基板を積層して構成された積層型ガス検出素子であって、複数のセラミックス基板の接合界面が露出している面の少なくとも1面のうち、測定対象気体に曝されることになる当該接合界面を少なくとも覆うように多孔質保護層が設けられていること、を特徴とする。

【0010】つまり、積層型ガス検出素子に多孔質保護層（以下、単に「保護層」という）を設けることで、セラミックス基板に直接水滴や油滴、さらには凝縮水が付着することを防ぐのである。これにより、保護層の内側に位置するセラミックス基板においては、直接水滴が付着しないため、水滴の付着によりセラミックス基板において発生する温度差（温度勾配）は小さくなり、水滴の付着によってセラミックス基板に直接熱衝撃が発生するのを抑えることができる。

【0011】また、積層型ガス検出素子の表面のうち、複数のセラミックス基板の接合界面が露出している面は、水滴の直接的な付着による温度差により、当該接合界面を起点として亀裂が生じ易いが、この面のうち少なくとも測定対象気体に曝されることになる露出した接合界面を覆うように保護層を設けることで、亀裂の発生を抑えることができる。

【0012】そして、多孔質保護層に付着した水滴は、多孔質保護層の多数の細孔（気孔）を分散しながら緩慢に浸透していくため、内側のセラミックス基板表面に到達するときには水滴部分の面積は分散されて大きくなり、セラミックス基板上に生じる温度勾配を小さくして熱衝撃を抑えることができる。また、高温下に曝される積層型ガス検出素子においては、水滴が多孔質保護層を緩慢に浸透する際に、セラミックス基板に到達する前の多孔質保護層内において、この水滴を蒸発させることができ、セラミックス基板に大きな熱衝撃を発生させることが無くなる。さらに、熱膨張により生じる応力が細孔

によって緩和されるため、水滴が直接付着した場合でも多孔質保護層自体に生じる熱衝撃が小さく、その多孔質保護層がセラミックス基板からも剥離しにくい。

【0013】したがって、本発明（請求項1）の積層型ガス検出素子によれば、特に亀裂の生じ易い少なくとも複数のセラミックス基板同士が露出している接合界面であって、測定対象気体に曝されることになる接合界面に保護層を設けて水滴が直接付着するのを防ぐことで、セラミックス基板に大きな熱衝撃が生じるのを抑えることができ、セラミックス基板、ひいては素子自体の損傷を防いで、積層型ガス検出素子の寿命を延ばすことが可能となる。

【0014】ところで、積層型ガス検出素子の表面には、検出部が配置される部位のように排気管内に位置して測定対象気体に触れる面と、検出信号をのり部に出する電極が配置される部位のように排気管外に位置して測定対象気体に触れない面とが存在する。また、測定対象気体に触れる面においても、測定対象気体（排気ガス）の流れの方向や積層型ガス検出素子の設置方向によって、測定対象気体に触れ易い面と、触れ難い面とが存在する。このため、測定対象気体に曝される面のうち、測定対象気体に触れ易い面には、水滴等が付着する可能性が高くなる。

【0015】そのため、亀裂の発生を有効に抑えるためには、測定対象気体に曝される面のうち、特に測定対象気体に触れ易い面に保護層を設け、水滴がセラミックス基板に直接付着する確率を低くすると良い。ここで、上記積層型ガス検出素子としては、請求項2に記載のように、多孔質保護層を構成する主成分が、複数のセラミックス基板の主成分と同種であることよい。

【0016】つまり、多孔質保護層とセラミックス基板とが同種の材料を主成分として形成されている場合、それぞれの線膨張係数の差が小さくなり、水滴の付着によりセラミックス基板と多孔質保護層との間に生じる熱衝撃を抑えることができる。また、セラミックス基板と多孔質保護層とが、異質の材料で形成される場合には、それぞれの焼成温度が異なることになる。しかし、本発明（請求項2）の積層型ガス検出素子は、セラミックス基板の焼成温度と多孔質保護層の焼成温度とがほぼ等しくなることから、積層型ガス検出素子の製造工程において、セラミックス基板と多孔質保護層とを同時に焼成により得ることが可能となり、また同時焼成されることから両者の密着強度が向上する。

【0017】したがって、請求項2に記載の積層型ガス検出素子によれば、水滴の付着により生じるセラミックス基板と多孔質保護層との間の熱衝撃を小さく抑えることができ、多孔質保護層の素子からの剥離を有効に抑えることができる。また、積層型ガス検出素子の製造工程において、セラミックス基板と多孔質保護層とを同時に焼成により得ることができ、製造工程を簡略化すること

ができる。なお、本明細書における「主成分」とは、最も割合の大きい成分のことであり、必ずしも５０％以上を占める成分を意味するものではない。

【００１８】次に、上述の積層型ガス検出素子は、請求項３に記載のように、多孔質保護層の気孔率が１５％～６５％の範囲内であることよい。つまり、気孔率が１５％よりも低い場合、多孔質保護層により水滴を分散せながら浸透させていく機能が低下してしまう可能性がある。また、気孔率が６５％よりも高い場合、付着した水滴のうち、多孔質保護層を通過してセラミックス基板に到達する量が多くなり、セラミックス基板を十分に保護することができない可能性があり、また、多孔質保護層自体の強度の低下を招くことがある。

【００１９】よって、請求項３に記載の積層型ガス検出素子によれば、ガス検出素子の応答性を低下させることなく、また、ガス検出素子の水滴の付着による熱衝撃から保護することが可能となる。なお、多孔質保護層の厚さは厚いほど好ましいが、要求される耐被水性および製造効率を考慮しつつ、気孔率に応じて設定するとよい。

【００２０】そして、請求項４に記載の発明は、測定対象気体中の特定ガスを検出するためのガス検出素子と、このガス検出素子に支持すると共に、ガス検出素子に測定位置に配置するためのセンサケースと、を備えたガスセンサであって、ガス検出素子が、請求項１から請求項３のいずれかに記載の積層型ガス検出素子であること、を特徴とする。

【００２１】つまり、上述したように、請求項１から請求項３のいずれかに記載の積層型ガス検出素子は、水滴の付着によるセラミックス基板での熱衝撃の発生を良好に抑えることができ、また、多孔質保護層自体が水滴の付着による破損が発生し難いため、耐被水性に優れている。そして、このような耐被水性に優れた積層型ガス検出素子を備えるガスセンサは、水滴が付着しやすい環境下でもガス検出素子が破損することなく良好にガスの検出を行うことができ、また、寿命が長いガスセンサとなる。

【００２２】したがって、請求項４に記載のガスセンサによれば、水滴の付着しやすい環境下においても破損が起こり難く、また、長期間の使用が可能なガスセンサを実現することができる。

【００２３】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施例を説明する。図１は、本発明が適用された積層型酸素検出素子１であり、積層型酸素検出素子１の表面に設けられた多孔質保護層１１、１３、１５、１７、１９を、それぞれセラミックス基板積層体３１から分離した状態の模式的な分解斜視図として表している。

【００２４】なお、本実施例の積層型酸素検出素子１は、例えば、自動車に搭載された内燃機関の空燃比制御を行うために排気管に設置されて、排気ガス（測定対象

気体）中の酸素濃度を検出する酸素センサに備えられて使用されるものである。図１に示すように、積層型酸素検出素子１は、略四方形の断面形状が長手方向に延長されて形成される直方体形状であり、長方形形状である４つの表面の全ての面と、略四方形形状である２つの表面のうちの１面の計５面に、多孔質保護層１１、１３、１５、１７、１９がそれぞれ形成されている。なお、以下の説明では、積層型酸素検出素子１の長手方向端部のうち、多孔質保護層１９が形成されている側の端部を先端部、反対側の端部を後端部と呼ぶこととする。

【００２５】また、図１に示すセラミックス基板積層体３１において上面となる長方形形状の表面には、長手方向後端部に外部装置に対して検出信号を出力するための２つの出力電極３３と、長手方向先端部寄りの位置に酸素濃度に応じた起電力（電位差）を発生する２対の電極の一方である外面電極３５が備えられている。さらに、図１におけるセラミックス基板積層体３１の底面（すなわち、外面電極３５が備えられている面とは反対側の面）には、長手方向後端部に後述するヒータ電極４１（図１では図示省略）が備えられている。

【００２６】ここで、多孔質保護層１１、１３、１５、１７、１９は、出力電極３３と外面電極３５とが備えられた表面、ヒータ電極４１が備えられた表面、長方形形状の表面のうち残る２面（側面）、先端部側の略四方形形状の表面のうちで、図５にて示す後述の積層層１４２の略中間部よりも前方側に位置することになる各部分（各表面）に、それぞれ形成されている。

【００２７】なお、多孔質保護層１１、１３、１５、１７、１９は、ジルコニア・アルミナ混合物に、昇温過程において液相を経ずに昇華または気化する気孔化剤（テオブロミン、カフェイン、炭素粉末等）などを混合したものを焼成して形成されている。

【００２８】そして、積層型酸素検出素子１は、長手方向における先端部側の略半分が排気管に腫れる排気管内に位置するように、後端部側の略半分が排気管に接しないように設置され、また、出力電極３３が外部装置につながる配線に接続され、ヒータ電極４１が外部電源につながる配線に接続される。

【００２９】次に、セラミックス基板積層体３１について、図２に示す分解斜視図を用いて説明する。図２に示すように、セラミックス基板積層体３１は、板状の酸素イオン伝導型固体電解質体（ジルコニアなど）からなる４枚のセラミックス基板３１ａ、３１ｂ、３１ｃ、３１ｄをこの順に積層して構成されている。

【００３０】そして、第１セラミックス基板３１ａにおいては、セラミックス基板積層体３１を形成するときに第２セラミックス基板３１ｂと対向する面のうち、長手方向先端部寄りの位置に内面電極３７が備えられている。また、内面電極３７が備えられている面の反対側の面のうち、第１セラミックス基板を介して内面電極３７

と対称となる位置に、前述の図1にも示した外面電極35が備えられている。そして、外面電極35および内面電極37には、それぞれの後端部側の端部から、第1セラミックス基板31aの長手方向後端部に向かう配線部35a、37aが延設されている。

【0031】さらに、第1セラミックス基板31aの後端部には、外面電極35が設けられた面から内面電極37が設けられた面に通じるスルーホール43が設けられており、配線部37aと1つの出力電極33とがスルーホール43を介して接続されている。また、他方の出力電極33については、外面電極35から延設された配線部35aの端部が出力電極33と対して備えられている。

【0032】そして、第4セラミックス基板31dにおいては、セラミックス基板積層体31を形成するときに第3セラミックス基板31cと対向する面の反対側の面における長手方向後端部に、2つのヒータ電極41が備えられている。また、第4セラミックス基板31dの後端部には、第3セラミックス基板31cと対向する面からヒータ電極41が設けられた面に通じる2つのスルーホール47が設けられている。

【0033】さらに、セラミックス基板積層体31を形成する際に、第3セラミックス基板31cと第4セラミックス基板31dとの間には、絶縁層51、ヒータ39、絶縁層53がこの順に積層されて扶持される。そして、絶縁層51および絶縁層53は共にアルミナを主成分として形成されており、絶縁層51が第3セラミックス基板31cに接し、絶縁層53が第4セラミックス基板31dに接している。さらに、絶縁層53は、長手方向後端部に、ヒータ39に対向する面から第4セラミックス基板31dと対向する面に通じる2つのスルーホール53aが設けられている。

【0034】また、ヒータ39は、セラミックス基板積層体31を形成するときに、第3セラミックス基板31cおよび絶縁層51を介して内面電極37と対称となる位置（長手方向先端部側の位置）に備えられている。そして、このヒータ39の後端部側の端部からは、セラミックス基板積層体31の長手方向後端部に向かう2本の配線部39aが延設されている。そして、2つの配線部39aの端部39bは、それぞれスルーホールを介して、2つのヒータ電極41の一方に接続されている。

【0035】ここで、積層型酸素検出素子の製造方法について説明する。まず、イットリウムより安定化されたジルコニア粉末を、バインダおよび溶剤と共に混練した生生地を用いてドクターブレード法によりシート化すること未焼成のセラミックス基板を4枚作製し、このうちの1つのセラミックス基板（第1セラミックス基板31a）に、所定の位置にスルーホール43を形成した後、白金からなる導体ペーストを所定の配線パターンにスクリーン印刷して乾燥させて、検知電極である外面電極35、基準電極である内面電極37、出力電極33を

形成する。

【0036】一方、第1セラミックス基板31aとは異なる1つのセラミックス基板（第4セラミックス基板31d）においては、まず、所定の位置にスルーホール47を形成する。その後、セラミックス基板の片方の表面に、アルミナペーストを塗布して乾燥させて絶縁層53を形成し、絶縁層53の上に白金を主体とする導体ペーストを印刷して乾燥させてヒータ39を形成し、さらに、その上にアルミナペーストを塗布して乾燥させて絶縁層51を形成する。また、他方の表面には、白金を主体とする導体ペーストを塗布し乾燥させて、ヒータ電極41を形成する。

【0037】そして、電極が印刷された第1セラミックス基板31aと、残る2枚のセラミックス基板（第2セラミックス基板31bおよび第3セラミックス基板31c）と、ヒータおよび絶縁層が積層された第4セラミックス基板31dとを積層するために、第3セラミックス基板31cの両面と第2セラミックス基板31bの上面に図示しない接着ペースト（例えば、ヒマシ油とブタノールから形成されたもの）を塗布した上で積層した後、減圧圧着すること、焼成前のセラミックス基板積層体に相当するものを作製する。なお、このときの積層体は、5個分の積層型酸素検出素子を並列した大きさに相当する大きさを有しているもので、この積層体を切断機にて切断することにより、焼成前の5個のセラミックス基板積層体が作製される。

【0038】そして、この未焼成の各セラミックス基板積層体の表面のうち、多孔質保護層11、13、15、17、19を設ける部分に、ジルコニアを主体とするペーストを塗布して乾燥させる。このペーストは、ジルコニア粉末（38重量%、純度99.9%以上、平均粒径0.4[μm]）、アルミナ粉末（17重量%、純度99.9%以上、平均粒径0.5[μm]）、溶剤としてブチルカルビドール（25重量%）、バインダとしてポリニルブチラール（8重量%）、気孔化剤としてテオブロミン粉末（12重量%、平均粒径6.0[μm]）からなるものである。

【0039】次に、表面に上記ペーストが施された各セラミックス基板積層体を、大気圧雰囲気中で毎時20℃で昇温し、最高温度450℃で1時間キープすることで、表面のペースト内のバインダを含む未焼成のセラミックス基板積層体に含まれる全てのバインダを取り除く処理（脱バインダ処理）を行う。このとき、ペースト内に含まれる気孔化剤が液相を経ず昇華して除去される。詳細には脱バインダ処理の昇温過程において、セラミックス粉末の粒子間に存在する気孔化剤が直接気相となって空気（気相）に置換される。焼成後においてはこのペーストは多数の細孔を有する多孔質としての層を形成する。なお、気孔化剤としては、バインダがある程度液化し終わった後から気化するまでの間もしくは完全に液化

し終わった後から気化するまでの間に除去される気孔化剤を用いることが望ましい。

【0040】さらに、この積層体を、1500℃の環境下に1時間配置して焼成することで、セラミックス基板積層体および保護層が同時に焼成され、表面に多孔質保護層11、13、15、17、19が設けられた積層型酸素検出素子1が完成する。つまり、本積層型酸素検出素子1は、セラミックス基板積層体31と多孔質保護層11、13、15、17、19が同時に焼成されて製造される。このように同時焼成が可能となるのは、セラミックス基板積層体31を形成する4枚のセラミックス基板31a、31b、31c、31dと、多孔質保護層11、13、15、17、19の元であるペーストとが、共にジルコニアを主体としており焼成温度がほぼ等しいためである。

【0041】なお、セラミックス基板積層体31を先に焼成した後に、ペーストを塗布して再度焼成することで各保護層を形成するようにしても良い。なお、本実施例の積層型酸素検出素子1においては、第1セラミックス基板31aが特許請求の範囲における第1セラミックス基板に相当し、ヒータ39が発熱抵抗体に相当する。

【0042】このように構成された積層型酸素検出素子1は、多孔質保護層が設けられているため、積層型酸素検出素子1の表面に水滴が付着した場合でも、セラミックス基板積層体31に直接水滴が付着するのを防ぐことができる。したがって、本実施例の積層型酸素検出素子1によれば、水滴が付着することにより生じる熱衝撃を抑えることができ、セラミックス基板積層体31に亀裂が生じるのを防ぐことができる。

【0043】そして、多孔質保護層11、13、15、17、19は、多数の細孔を有することから、付着した水滴は分散しながら緩慢に浸透していくため、内側のセラミックス基板積層体31に到達するときには水滴部分の面積が分散されて大きくなり、セラミックス基板上に生じる温度勾配を小さくして熱衝撃を抑えることができる。

【0044】次に、上述した実施例の積層型酸素検出素子1を備えた酸素センサの一実施例について説明する。図5は、本発明の上記実施例の積層型酸素検出素子が組み込まれた酸素センサ3の断面図であり、内燃機関の排気管に取り付けられ、排気ガス中の酸素濃度の測定に使用されるラムダ型酸素センサと通称される酸素センサ3の一例である。

【0045】この酸素センサ3に組み込まれる積層型酸素検出素子1は、その先端部側に主体金具103の先端より突出するように、主体金具103に形成された挿通孔132に挿通される。このとき、挿通孔132の内面と積層型酸素検出素子1の外面との隙が、ガラス（例えば、結晶化亜鉛シリカほう酸系ガラス）を主体に構成される封着材層141により封着されている。なお、積層

型酸素検出素子1においては、長手方向端部のうち、検出部X（保護層の内部に外面電極35が設けられている部分）の側を先端部という。

【0046】そして、主体金具103の先端部外周には、積層型酸素検出素子1の突出部分を覆う金属製の二重のプロテクタ161、162がレーザー溶接などによって固着されている。このプロテクタ161、162は、キャップ状（有底円筒状）を呈するもので、その先端や周面に、排気管内を流れる排ガスをプロテクタ161、162内に導く通気孔161a、162aが形成されている。一方、主体金具103の後端部は、外筒107の先端部内側に挿入され、その重なり部分においては、周方向にレーザー溶接等の接合が施されている。なお、主体金具103の外周部には、酸素センサ3（主体金具103）を排気管にねじ込めて取り付けするための取付ねじ部131が設けられている。

【0047】また、積層型酸素検出素子1については、第1コネクタ151、長手状金属薄板152、さらに第2コネクタ部153（これらを総称して「外部端子」という）と、リード線109とを介して、図示しない外部回路と電気的に接続されている。また、外部端子を介して、2つの出力電極33および2つのヒータ電極41にそれぞれ電気的に接続された4本のリード線109は、外筒107の後端部に位置するグロメット108を貫通して延びている。

【0048】なお、積層型酸素検出素子1の長手方向（軸線方向）における封着材層141の少なくとも一方の面に隣接する形で（本実施例では、封着材層141の検出部Xに近い端面側に隣接して）、多孔質無機物質（例えば、タルク滑石の無機物質粉末の圧成形体あるいは多孔質板状体）で構成された緩衝層142が形成されている。この緩衝層142は、封着材層141から軸方向に突出する積層型酸素検出素子1を外側から包むように支持し、過度の曲げ応力や熱応力が積層型酸素検出素子1に加わるのを抑制する役割を果たす。

【0049】そして、上述したように、本酸素センサ3に備えられた積層型酸素検出素子1は、水滴の付着による熱衝撃を多孔質保護層11、13、15、17、19により小さく抑えることができ、また、多孔質保護層自体が水滴の付着による破損が発生し難いため、耐被水性に優れている。このため、このような耐被水性に優れた積層型酸素検出素子1を備える酸素センサ3は、水滴が付着しやすい環境下でも破損することなく良好にガスの検出を行うことができ、また、寿命が長い酸素センサとなる。

【0050】なお、本実施例の酸素センサ3においては、主体金具103および外筒107がセンサケースに相当する。次に、2つの同じ寸法の図1に示すような積層型酸素検出素子1を準備し、一方は多孔質保護層を全く形成しない素子として、他方は複数のセラミックス基

板の接合界面が露出している面にも多孔質保護層にて覆った形態の素子として、水滴の滴下による亀裂（クラック）の発生の有無を調べるために実施した実験について説明する。

【0051】なお、この実験は、水滴が滴下されることになる面（試験部）の発熱温度を、ヒータの加熱により変化させて、各発熱温度毎に積層型酸素検出素子1の複数のセラミックス基板の接合界面が露出している面の位置に水滴が滴下するように、それぞれ水量が異なる水滴を滴下して、亀裂の発生の有無を確認することを行った。また、水滴の滴下位置は多孔質保護層が形成されているか否かに拘わらず、複数のセラミックス基板の接合界面が露出している面のうち、1以上の接合界面に対して水滴がまたがるように滴下を行うようにした。ここで本実施例の多孔質保護層の厚みは170[μm]（平均層厚）、気流速は47[L]である。

【0052】そして、多孔質保護層が形成されていない積層型酸素検出素子の実験結果を図3に、一方、多孔質保護層が形成された積層型酸素検出素子1の実験結果を図4にそれぞれ示す。ここで、図3および図4においては、横軸を試験部発熱温度[℃]、縦軸を滴下水量[μL]とする座標系上に、亀裂が発生していない場合には「○」を、亀裂が発生した場合には「×」を記すことで、実験結果を示している。

【0053】なお、亀裂の有無の確認方法は、水滴の滴下を終了した積層型酸素検出素子をインク液に浸し、その後インク液から引き出して表面のインクを拭き取り、インクが染み込んでいる部分（亀裂）の有無を目視にて確認することで行った。なお、多孔質保護層が形成される場合には、水滴の滴下を終了した後、多孔質保護層をサンドブラスト等により除去した上でインク液に浸し、亀裂の有無を確認した。

【0054】図3および図4に示す実験結果から、多孔質保護層を形成した積層型酸素検出素子1については、全ての温度において亀裂が発生する滴下水量が、1.6[μL]以上であるのに対して、多孔質保護層が形成されていない積層型酸素検出素子については、温度によっては滴下水量が1.0[μL]以下であっても亀裂が発生していることが判る。特に、多孔質保護層が形成されていない積層型酸素検出素子における亀裂の発生箇所においては、複数のセラミックス基板の接合界面を基点としているものがほとんどであった。

【0055】ここで、排気管を流れる排気ガス中に含まれる通常の水滴量は、0.2〜0.5[μL]程度であることから、排気ガスに曝されることになる複数のセラ

ミックス基板の接合界面の露出している面における当該接合界面を少なくとも覆うように多孔質保護層を設けて、積層型酸素検出素子を構成することにより、水滴の付着による亀裂の発生を抑制することができ、積層型酸素検出素子の寿命を延ばすことができることが判る。

【0056】以上、本発明の実施例について説明したが、本発明は、上記実施例に限定されるものではなく、種々の態様を採ることができ、例えば、保護層を積層型ガス検出素子の部位毎に異なる厚さにして形成しても良い。つまり、積層型ガス検出素子の表面のうち水滴の付着によって亀裂が発生しやすい部位については、他の部位よりも保護層を厚く形成する事により、水滴の付着による破損を発生しにくくすることができ、耐水性を向上させることができる。

【0057】また、積層型ガス検出素子の部位毎に気流速の異なる多孔質物質からなる保護層を形成しても良い。そして、検出部は、固体電解質を用いたものに限ることはなく、例えば、チタニアなどの特定ガスの温度変化を検出するものでもよく、また酸素以外のガスを検出するための積層型ガス検出素子でもよい。さらに、積層型ガス検出素子を形成するセラミックス基板は4枚に限ることはなく、その用途に応じて必要な数のセラミックス基板を用いて積層型ガス検出素子を構成すればよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例の積層型酸素検出素子の分解斜視図である。

【図2】 セラミックス基板積層体の分解斜視図である。

【図3】 接合界面が露出している面にも多孔質保護層が設けられていない積層型酸素検出素子に水滴を滴下させたときの実験結果を示すグラフである。

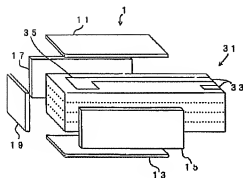
【図4】 接合界面が露出している面にも多孔質保護層が設けられた積層型酸素検出素子に水滴を滴下させたときの実験結果を示すグラフである。

【図5】 本発明の積層型酸素検出素子が組み込まれた酸素センサの断面図である。

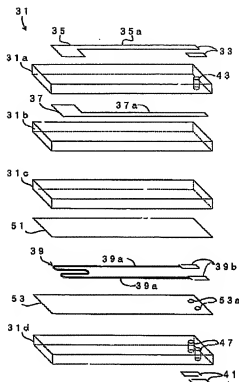
【符号の説明】

1…積層型酸素検出素子、3…酸素センサ、11、13、15、17、19…多孔質保護層、31a、31b、31c、31d…セラミックス基板、33…出力電極、35…外面電極、37…内面電極、39…ヒータ、41…ヒータ電極、61…ボア部、63…ヒータ部、65…先端部、67…側面部、69…エッジ部。

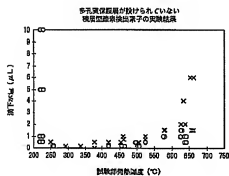
【図1】



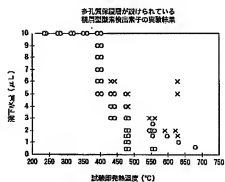
【図2】



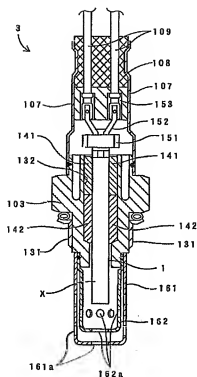
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 青木 良平

愛知県名古屋市長区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(72)発明者 大川 哲平

愛知県名古屋市長区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

Fターム(参考) 2G004 BB04 BC02 BD04 BE04 BF05

BF09 BF18 BH09 BJ02

2G042 AA01 BB09 CA01 CB01 FB06